

**JP1996311177A****1996-11-26****Bibliographic Fields****Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平8-311177

(43)【公開日】

平成8年(1996)11月26日

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成8年(1996)11月26日

**Technical**

(54)【発明の名称】

熱可塑性ポリエステル樹脂

(51)【国際特許分類第6版】

C08G 63/183 NMZ

【FI】

C08G 63/183 NMZ

【請求項の数】

1

【出願形態】

FD

【全頁数】

3

**Filing**

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平7-142515

(22)【出願日】

平成7年(1995)5月16日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 31 1177

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) November 26 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) November 26 days

(54) [Title of Invention]

**THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08G 63/183 NMZ

【FI】

C08G 63/183 NMZ

【Number of Claims】

1

【Form of Application】

FD

【Number of Pages in Document】

3

【Request for Examination】

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 7 - 142515

(22) [Application Date]

1995 (1995) May 16 days

JP1996311177A

1996-11-26

## Parties

## Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000228073

【氏名又は名称】

日本エステル株式会社

【住所又は居所】

愛知県岡崎市日名北町4番地1

## Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

佐藤 健

【住所又は居所】

愛知県岡崎市日名北町4-1

(72)【発明者】

【氏名】

松本 哲夫

【住所又は居所】

愛知県岡崎市大和町字春市場49-6

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000228073

[Name]

NIPPON ESTER CO. LTD. (DB 69-354-0882)

[Address]

Aichi Prefecture Okazaki City Hinakita-machi 4-1

(72) [Inventor]

[Name]

Sato health

[Address]

Aichi Prefecture Okazaki City Hinakita-machi 4 - 1

(72) [Inventor]

[Name]

Matsumoto Tetsuo

[Address]

Aichi Prefecture Okazaki City Daiwa-cho Aza 春 market 49

- 6

## Abstract

(57)【要約】

【目的】

色調が良好で、かつ、オリゴマー含有量の少ない高重合度のポリプロピレンテレフタレート樹脂を提供する。

【構成】

プロピレンテレフタレート単位を主たる構成単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂であって、極限粘度が 0.9 以上、b 値が 10 以下、オリゴマー含有量が 1 重量%以下である熱可塑性ポリエステル樹脂。

【効果】

繊維とする場合、製糸工程で白粉として紡糸口金面やその付近に付着し、糸切れを引き起こしたり、フィルムとする場合、熱処理工程でフィルム表面に白粉として析出したりすることがない。

(57) [Abstract]

[Objective]

color being satisfactory, at same time, polypropylene terephthalate resin of high degree of polymerization where oligomer content is little is offered.

[Constitution]

With thermoplastic polyester resin which designates propylene terephthalate unit as main constituting unit, the intrinsic viscosity 0.9 or greater, b values thermoplastic polyester resin where 10 or below, oligomer content are 1 wweight % or less.

[Effect(s)]

When it makes fiber, when with yarn-making process it deposits in spinneret face and vicinity as white powder, causes yarn break, makes film, with thermal processing process precipitates is not in film surface as white powder.

JP1996311177A

1996-11-26

したがって、この PPT 樹脂を用いれば、衣料用や産業資材用として有用な繊維や高品質のフィルムが安定して得られる。

#### Claims

##### 【特許請求の範囲】

##### 【請求項 1】

プロピレンテレフタレート単位を主たる構成単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂であって、極限粘度が 0.9 以上、 $\eta$  値が 10 以下、オリゴマー含有量が 1 重量%以下であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル樹脂。

#### Specification

##### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【産業上の利用分野】

本発明は、色調が良好で、かつ、オリゴマー含有量の少ない高重合度のポリプロピレンテレフタレート(PPT)樹脂に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、PPT 樹脂は、低い弾性率と優れた弾性回復率とを有することから、衣料や産業資材の繊維等として用いるべく着目されてきた。

しかしながら、PPT 樹脂は、熱分解しやすく、また、重合時にオリゴマーが副生しやすいため、高重合度のものが得にくく、得られるポリマーの色調が悪いという問題があった。

さらに、オリゴマー含有量の多い PPT 樹脂を用いると、繊維とする場合、製糸工程で白粉として紡糸口金面やその付近に付着し、糸切れを引き起こしたり、フィルムとする場合、熱処理工程でフィルム表面に白粉として析出したりするという問題があった。

##### 【0003】

高重合度のポリマーを得るべく、重合触媒として活性の高いチタン化合物を高濃度で用いる方法(米国特許第 3,671,379 号)が提案されているが、高重合度のポリマーは得られるものの、着色が著しく実用に供し得るものではなかった。

Therefore, if this PPT resin is used, film of useful fiber and high quality stabilizing as clothing, and industrial material use it is acquired.

##### 【Claim(s)】

##### 【Claim 1】

With thermoplastic polyester resin which designates propylene terephthalate unit as main constituting unit, the intrinsic viscosity 0.9 or greater,  $\eta$  values 10 or below, oligomer content are 1 weight % or less and thermoplastic polyester resin which is made feature.

##### 【Description of the Invention】

##### 【0001】

##### 【Field of Industrial Application】

As for this invention, color being satisfactory, at same time, it is something regarding polypropylene terephthalate (PPT) resin of high degree of polymerization where oligomer content is little.

##### 【0002】

##### 【Prior Art】

Until recently, PPT resin was paid attention in order that it uses the low modulus and from fact that it possesses elastic recovery ratio which is superior, as clothing and fiber etc of industrial material.

But, PPT resin is easy to do thermal decomposition, in addition, oligomer the by-production to do damages easily at time of condensation polymerization, those of the high degree of polymerization are difficult to obtain, there was a problem that color of the polymer which is acquired is bad.

Furthermore, when PPT resin where oligomer content is many is used, when it makes fiber, with yarn-making process it deposits in spinneret face and vicinity as white powder, causes yarn break, when it makes film, with thermal processing process as white powder, there was a problem that it precipitates to the film surface.

##### 【0003】

In order that polymer of high degree of polymerization is obtained, method (U.S. Patent 3,671,379 number) which uses titanium compound where activity is high as polymerization catalyst with high concentration is proposed, but polymer of high degree of polymerization although it is acquired, was not something which coloration can offer to utility considerably.

JP1996311177A

1996-11-26

さらに、高純度の 1,3-プロパンジオールを原料とし、重合触媒としてスズ化合物を用い、これに特定の顔料を加える方法(特開平 5-262862 号)も提案されているが、この方法では、高重合度のポリマーを得ることができ、ある程度色調を改善することができるものの、オリゴマーの副生を抑制することが困難で、オリゴマー含有量の多いポリマーしか得られないという問題があった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した欠点を解消し、色調が良好で、かつ、オリゴマー含有量の少ない高重合度の PPT 樹脂を提供しようとするものである。

[0005]

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決するもので、その要旨は、プロピレンテレフタレート単位を主たる構成単位とする熱可塑性ポリエステル樹脂であって、極限粘度が 0.9 以上、b 値が 10 以下、オリゴマー含有量が 1 重量%以下であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル樹脂にある。

なお、本発明において、オリゴマーとは、クロロホルムに可溶性低重合度の PPT をいう。

[0006]

以下、本発明について詳細に説明する。

[0007]

本発明の PPT 樹脂は、1,3-プロパンジオール(PD)成分とテレフタル酸(TPA)成分とからなるものであるが、その特性を損なわない範囲で、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ε-カプロラクトン、イソフタル酸、無水フタル酸、フタル酸、コハク酸、アジピン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が共重合されていてもよい。

[0008]

その他、紫外線吸収剤やヒンダードフェノール化合物のような酸化防止剤等の各種安定剤、顔料、難燃剤、制電剤等を必要に応じて任意に含有させることができる。

[0009]

本発明の PPT 樹脂は、極限粘度が 0.9 以上、b 値が 10 以下であることが必要である。

Furthermore, are designated 1 and 3 -propanediol as starting material of high purity, also method (Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-262862 number) which adds specific pigment to this making use of tin compound as condensation catalyst, is proposed, but with this method, be able to acquire polymer of high degree of polymerization, although certain extent color can be improved, controls by production of oligomer being difficult. There was a problem that only polymer where oligomer content is many can be acquired.

[0004]

【Problems to be Solved by the Invention】

this invention cancels deficiency which was inscribed, color issatisfactory, at same time, is something which it tries to offer PPT resin of high degree of polymerization where oligomer content is little.

[0005]

【Means to Solve the Problems】

As for this invention, being something which solves above-mentioned problem, as for gist, with thermoplastic polyester resin which designates the propylene terephthalate unit as main constituting unit, intrinsic viscosity 0.9 or greater, b values 10 or below, oligomer content are 1 weight % or less and there is a thermoplastic polyester resin which is made feature.

Furthermore, regarding to this invention, oligomer is PPT of the soluble low degree of polymerization to chloroform.

[0006]

You explain in detail below, concerning this invention.

[0007]

PPT resin of this invention, 1 and 3 -propanediol is (PD) component and something which consists of terephthalic acid (TPA) component, but in range which does not impair characteristic, ethyleneglycol, 1, 4- butanediol, 1,6-hexanediol, εp -caprolactone, isophthalic acid, phthalic anhydride, phthalic acid, succinic acid, adipic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid etc may be copolymerized.

[0008]

In addition, ultraviolet absorber and antioxidant or other various stabilizer, pigment, flame retardant, antistatic agent etc like hindered phenol compound can be contained in according to need option.

[0009]

As for PPT resin of this invention, intrinsic viscosity 0.9 or greater, b values is 10 or below, it is necessary.

JP1996311177A

1996-11-26

極限粘度が 0.9 未満のものでは、強度特性の良好な繊維やフィルム等の成形物を安定して製造することが困難であり、b 値が 10 を超えるものでは、色調が悪く、商品価値の低いものとなる。

なお、b 値は黄味~青味の色調を示し、0 を中心として+側に大きい程黄味を帯び、-側に大きいほど青味を帯びていることを示す。

(極端に小さくならない限り b 値が小さい方がよい。)

[0010]

また、本発明の PPT 樹脂は、オリゴマー含有量が 1 重量%以下であることが必要である。

PPT 樹脂は、再熔融することにより、その条件によって多少の差はあるものの、0.5 重量%程度のオリゴマーを生成する。

そのため、もともとの PPT 樹脂中のオリゴマー含有量が 1 重量%を超えるものでは、再熔融時に生成するオリゴマーとあいまって、紡糸時に糸切れが多発したり、フィルム表面に白粉が析出したりして問題となる。

[0011]

本発明の PPT 樹脂は、例えば、PD と TPA とをエステル化反応させ、得られたエステル化反応物に重合触媒を添加して減圧下で熔融重合反応を行ってプレポリマーとし、これを減圧下で固相重合して所定の極限粘度のポリマーとすることによって製造することができる。

[0012]

具体的には、まず、PD と TPA とをエステル化反応させ、エステル化反応率 92~98% のエステル化反応物を得る。

次に、得られたエステル化反応物に重合触媒(テトラブチルチタネート又はスルホサリチル酸が好ましい)を加え、減圧下、235~250 deg C の温度で 1~2 時間重合反応を行うことにより、極限粘度が 0.7~0.8 で、b 値が 10 以下の PPT プレポリマーを得る。

得られたプレポリマーを、50hPa 以下の減圧下、190~210 deg C の温度で固相重合を行い、極限粘度を 0.9 以上にすることにより、b 値が 10 以下で、オリゴマー含有量が 1 重量%以下の PPT 樹脂を得ることができる。

[0013]

intrinsic viscosity with those under 0.9, stabilizing satisfactory fiber and film or other molded article of intensity characteristic, produces being difficult, with those where b value exceeds 10, color is bad, it becomes something where commercial value is low.

Furthermore, when b value shows color of yellowing~blueness, has the extent yellowing which is large to +side, with 0 as center is large to -side it has blueness, it shows.

(If it does not become extremely small, one whose b value is small is good.)

[0010]

In addition, as for PPT resin of this invention, oligomer content is 1 weight % or less, it is necessary.

As for PPT resin, as for some difference although it is, oligomer of 0.5 weight % extent is formed with condition by remelting doing.

Because of that, with those where oligomer content in originally PPT resin exceeds 1 weight %, coupled with oligomer which is formed at time of remelting, yarn break occurring frequently at time of yarn-spinning, white powder precipitating to film surface, it becomes problem.

[0011]

PPT resin of this invention, esterification reaction doing for example PD and TPA, adding condensation catalyst to esterification reaction product which it acquires, doing melt condensation polymerization reaction under vacuum, makes prepolymer, solid phase condensation polymerization does this under vacuum and makes polymer of predetermined intrinsic viscosity it can produce with.

[0012]

Concretely, first, esterification reaction doing PD and TPA, you obtain esterification reaction product of esterification reaction ratio 92~98%.

Next, intrinsic viscosity with 0.7 - 0.8, b value PPT prepolymer of 10 or below is obtained in esterification reaction product which is acquired by doing 1 - 2 hours condensation polymerization with the temperature of 235 - 250 deg C including condensation catalyst (tetrabutyl titanate or sulfosalicylic acid is desirable.), under vacuum.

obtained prepolymer, under vacuum of 50 hPa or less, solid phase condensation polymerization is done with the temperature of 190 - 210 deg C, b value being 10 or below by designating intrinsic viscosity as 0.9 or greater, oligomer content can acquire PPT resin of 1 weight % or less.

[0013]

JP1996311177A

1996-11-26

## 【実施例】

次に、実施例によって本発明を具体的に説明する。

なお、特性値等の測定、評価法は、次の通りである。

## (a) エステル化反応率

試料 1t 中に含まれる末端カルボキシ基の当量数を酸価(AV)、試料 1t 中に含まれる全エステル結合と末端カルボキシ基の当量数をけん化価(SN)とし、次の式でエステル化反応率を求めた。

$$\text{エステル化反応率}(\%) = \{(SN - AV) / SN\} \times 100$$

## (b) 稜限粘度[η]

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度 20 deg C で測定した。

## (c) 融点(Tm)とガラス転移点(Tg)

示差走査熱量計(パーキンエルマー社製 DSC-7 型)を用いて、昇温速度 20 deg C/分で測定した。

## (d) b 値(ポリマーの色調)

色差計(日本電色工業社製 ND-Σ80 型)を用いて測定した。

## (e) オリゴマー含有量

ポリマーの場合は 20-35 メッシュの大きさに粉砕したもの、繊維の場合は油剤を洗い落としたものを試料とし、ソックスレー抽出器により、クロロホルムで 50 時間抽出し、クロロホルム可溶成分量をオリゴマー含有量として求めた。

(試料に対する重量%で示した。)

## (f) 製糸性(紡糸系切れ回数)

PPT 樹脂を、孔径 0.3mm の吐出孔を 36 個有する紡糸口金を用い、紡糸温度 270 deg C、紡糸速度 1400m/分、吐出量 12g/分の条件で 10 日間連続して紡糸し、1 日当たりの糸切れ回数を求めた。

[0014]

## 実施例 1

エステル化反応器に、PD 30.4kg 及び TPA 33.2 kg(PD/TPA のモル比=2.0)を仕込み、3039hPaG の制圧下、240 deg C で 4 時間エステル化反応を行い、エステル化反応率は 95.6%

## [Working Example(s)]

Next, this invention is explained concretely with Working Example.

Furthermore, property value or other measurement and evaluation method are as follows.

## (a) esterification reaction ratio

number of equivalents of terminal carboxyl which is included in sample 1t acid number (AV), number of equivalents of full ester connection and terminal carboxyl which are included in the sample 1t was done saponification number (SN) with, esterification reaction ratio was sought with next formula.

$$\text{esterification reaction ratio}(\%) = \{(SN - AV) / SN\} \times 100$$

## (b) intrinsic viscosity [η]

With equal weight blend of phenol and tetrachloroethane as solvent, it measured with temperature 20 deg C.

## (c) melting point (Tm) with glass transition temperature (Tg)

Making use of differential scanning calorimeter (Perkin Elmer make DSC-7 type), it measured with heating rate 20 deg C per minute.

## (d) b value (color of polymer)

It measured making use of color difference meter (Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708) supplied ND-Model : si 80).

## (e) oligomer content

In case of polymer those which are pulverized in size of 20-35 mesh. In case of fiber you washed finish and you designated those which were dropped as sample, 50 hours you extracted with chloroform with Soxhlet extractor, you sought chloroform soluble content as oligomer content.

(It showed with weight% for sample.)

## (f) yarn producing behavior (number of spun fiber breaks)

10 day continuing with condition of spinning temperature 270 deg C, spinning rate 1400 m/min, extrusion amount 12 g/minute making use of the spinneret which 36 possesses discharge hole of hole diameter 0.3 mm, spinning it did PPT resin, sought yarn break number of times of per day.

[0014]

## Working Example 1

In esterification reactor, PD 30.4 kg and TPA 33.2 kg (mole ratio=2.0 of PD/TPA) were inserted, under the controlled pressure of 3039 hPaG, 4 hours esterification reaction were done with 240 deg C, esterification reaction ratio acquired

JP1996311177A

1996-11-26

のエステル化反応物を得た。

得られたエステル化反応物 40kg を重縮合反応缶に移し、TPAI モルに対しテトラブチルチタネート  $2 \times 10^{-4}$  モルを加え、0.3hPa の減圧下、245 deg C で 2 時間重縮合反応を行い、極限粘度 0.70 の PPT プレポリマーを得た。

得られたプレポリマーを 130 deg C で 1 時間予備乾燥した後、1.3hPa の減圧下、200 deg C で 3 時間固相重縮合することにより、極限粘度 1.02 の PPT 樹脂を得た。

得られた PPT 樹脂は、Tg45 deg C、Tm 224 deg C、b 値 5.1 であり、オリゴマー含有量は 0.3 重量%であった。

上記の PPT 樹脂を、紡糸したところ、紡糸糸切れ回数は、0.2 回/日であり、紡糸口金面及びその周辺への白粉の付着もなく、操業調子は良好であった。

また、得られた繊維中のオリゴマー含有量は 0.5 重量%であった。

[0015]

実施例 2~5、比較例 1

実施例 1 において、固相重縮合の温度及び時間を変えることにより、オリゴマー含有量の異なる PPT 樹脂を得た。

オリゴマー含有量が 1 重量%以下の PPT 樹脂を用いた場合、紡糸糸切れ回数は、1 回/日未満であり、操業調子は良好であったが、オリゴマー含有量が 1 重量%を超える PPT 樹脂を用いた場合は、紡糸糸切れ回数が多く、操業調子は不良であった。

[0016]

比較例 2

実施例 1 において、溶融重合の時間を 4 時間にし、固相重縮合を行わずに極限粘度 0.96 の PPT 樹脂を得た。

この PPT 樹脂のオリゴマー含有量は 2.3 重量%であり、この PPT 樹脂を用いて紡糸したところ、紡糸糸切れ回数が多く、操業調子は不良であった。

[0017]

上記の実施例及び比較例の結果をまとめて表 1 に示す。

95.6% esterification reaction product.

esterification reaction product 40 kg which it acquires was transported to condensation polymerization can, under vacuum of 0.3 hPa, 2 hours condensation polymerization were done with 245 deg C including the tetrabutyl titanate  $2 \times 10^{-4}$  mole vis-a-vis TPA 1 mole, PPT prepolymer of intrinsic viscosity 0.70 was acquired.

PPT resin of intrinsic viscosity 1.02 was acquired obtained prepolymer with 130 deg C 1 hour preliminary drying after doing, under vacuum of 1.3 hPa, by 3 hours solid phase condensation polymerization doing with 200 deg C.

As for PPT resin which it acquires, at Tg45 deg C, Tm 224 deg C, b value 5.1, as for the oligomer content they were 0.3 wt%.

When spinning it does above-mentioned PPT resin, as for number of spun fiber breaks, in 0. twice/ days, as for operation condition it was satisfactory without either deposit of white powder to spinneret face or its periphery.

In addition, oligomer content in fiber which is acquired was 0.5 weight%.

[0015]

Working Example 2~5, Comparative Example 1

PPT resin where oligomer content differs in Working Example 1, by changing temperature and time of solid phase condensation polymerization, was acquired.

When oligomer content uses PPT resin of 1 weight % or less, as for number of spun fiber breaks, under one time/ day, as for operation condition it was satisfactory, but when PPT resin where oligomer content exceeds 1 weight% is used, number of spun fiber breaks was many, operation condition was defect.

[0016]

Comparative Example 2

In Working Example 1, it designates time of melt polymerization as 4 hours, without doing solid phase condensation polymerization PPT resin of intrinsic viscosity 0.96 was acquired.

As for oligomer content of this PPT resin with 2.3 wt%, making use of this PPT resin when spinning it does, number of spun fiber breaks was many, operation condition was the defect.

[0017]

Collecting result of above-mentioned Working Example and Comparative Example, it shows in the Table 1.

JP1996311177A

1996-11-26

[0018]

[0018]

【表 1】

[Table 1]

		固相重合条件		〔 $\eta$ 〕	b 値	オリゴマー含有量 (重量%)		製 糸 性 (回/日)
		温 度 (℃)	時 間 (hrs)			ポ リ マ ー	繊 維	
実 施 例	1	200	3	1.02	5.1	0.3	0.5	0.2
	2	190	3	0.92	4.8	0.5	0.8	0.4
	3	210	2	1.03	7.2	0.6	0.8	0.6
	4	200	2	0.94	6.4	0.7	0.9	0.6
	5	200	4	1.00	7.0	0.2	0.4	0.3
比 較 例	1	210	0.5	0.91	4.8	1.7	2.5	1.9
	2	溶融重合のみ		0.96	9.3	2.3	3.8	3.0

【0019】

[0019]

【発明の効果】

[Effects of the Invention]

本発明によれば、色調が良好で、かつ、オリゴマー含有量の少ない高重合度の PPT 樹脂が提供される。

According to this invention, color being satisfactory, at sametime, PPT resin of high degree of polymerization where oligomer content is little is offered.

本発明の PPT 樹脂は、オリゴマー含有量の少ない高重合度のものであり、繊維とする場合、製糸工程で白粉として紡糸口金面やその付近に付着し、糸切れを引き起こしたり、フィルムとする場合、熱処理工程でフィルム表面に白粉として析出したりすることがない。

When PPT resin of this invention when with those of high degree of polymerization where the oligomer content is little, it makes fiber, with yarn-making process deposits in the spinneret face and vicinity as white powder, causes yarn break, makes film, with thermal processing process precipitates is not in film surface as the white powder.

したがって、本発明の PPT 樹脂を用いれば、衣料用や産業資材用として有用な繊維や高品質のフィルムを安定して得ることができる。

Therefore, if PPT resin of this invention is used, stabilizing film of useful fiber and high quality as clothing, and industrial material use it can acquire.